

## 明 細 書

## 有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置

## 技術分野

- [0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置に関する。

## 背景技術

- [0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する。)は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れる等の特長を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

- [0003] 有機EL素子は、陽極と陰極からなる一対の電極の間に発光層が挟持されていて、両電極間に電界を印加すると、陰極側から発光層に電子が注入し、陽極側から発光層に正孔が注入し、発光層において電子と正孔が再結合することにより、発光する。

- [0004] 有機EL素子の高効率化の技術としては、発光層にドーピングを行う技術、陰極材料の改良等があり、電流効率の改善が図られている。

一方、消費電力の低減のため、低電圧化技術が開発されており、電子又は正孔の移動度の高い有機材料を用いることで、有機EL素子の著しい低電圧化が確認されている。

しかし、高い電流効率と低電圧化の両方を同時に実現することは、必ずしも容易に達成されることではない。さらに、長寿命を同時に達成するのは非常に難しい。

特に、青色発色する有機EL素子では非常に難しく、これまでも様々な改良が行われているにもかかわらず、必ずしも十分とは言えない。

- [0005] 高効率低電圧化の技術として、正孔阻止層を用いることが提案されている(例えば、特開平2-195683号公報参照。)。正孔阻止層は、発光層に注入された正孔を陰極方向へ拡散することを防止するために設けられた層である。しかし、青色発光のように、発光層がワイドギャップ化している場合は、イオン化ポテンシャルが大きくなるため、それに組み合わせるための正孔阻止層のイオン化ポテンシャルは、さらに大きく

しなければならない。その結果、材料の選択が難しく、寿命が短い場合が多いため、実用化されていない。

また、正孔を阻止する割合を調整するためには、異なる正孔阻止材料を選択する必要があり、発光層が異なる場合は、それに合せた正孔阻止材料を選択しなければならない。

[0006] ところで、電子注入層として、非常に電子移動度の高いものが報告されており、これらを用いることで、有機EL素子を著しく低電圧化できることが確認されている(例えば、特開平9-087616号公報、特開平9-194487号公報参照)。しかし、この場合、発光層に注入される電子の量が、正孔の量よりも過剰となるため、発光層から電子が通り抜ける割合が高くなってしまふことが多い。従って、電流は正孔と電子の流れを合せたものであるから、電流は多く流れるものの、発光量はそれほど多くなならない。つまり、十分な発光効率が得られず、寿命も短いという問題があった。

[0007] 本発明はこの課題に鑑み、発光効率を改善した有機EL素子を提供することを目的とする。

特に、低電圧で、高い発光効率の有機EL素子を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

[0008] 上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究した結果、発光層に注入される正孔と電子の量をバランスさせなければ、電流が効率的に光に変換されないことを見出した。即ち、電子が正孔に対して過剰な場合は、過剰な電子を抑制し、正孔と電子をバランスさせることが非常に有効であることを見出した。このように、正孔と電子をバランスさせなければ、たとえ発光層としては非常に優れた材料を用いても十分にその性能を発揮できない。

[0009] しかし、正孔と電子のバランスを取るには微妙な調整が必要になる。有機材料における電気伝導は、金属や半導体と異なるためオームの法則に従わず、しきい電圧から急激に電流が流れる特性を有しており、電流は電圧のべき乗に比例する。一般に、有機材料のような絶縁体に流れる電流は、空間電荷制限電流と言われている。この特性は、正孔と電子とで同じになることは通常ないため、正孔と電子をバランスさせることは非常に難しい。

[0010] このような微妙なバランスを保つため、正孔と電子に対して、それぞれ様々な材料を用いて、その組み合わせを検討してバランスを調整するには、膨大な材料の組み合わせを検討する必要があるため、多大な時間を要する。

一方、材料変更による調整は、材料の分子構造を変化させることによって行うが、任意の移動度になるように、少しだけ変えるということは一般に困難である。

[0011] そこで、本発明者らは、電極と発光層の間に正孔又は電子注入抑制層を形成することで、容易に、発光層に注入される正孔と電子の量のバランスを調整できることを見出した。

[0012] 即ち、本発明によれば、一对の電極である陽極と陰極の間に発光層を有する有機EL素子であって、電極と発光層の間に、発光層に供給される電子又は正孔の量を調整するための抑制層を設けることを特徴とする有機EL素子が提供される。

この素子では、発光層に注入される正孔と電子の量のバランスを抑制層によって調整できるため、発光材料の性能を最大限に発現できる。従って、正孔と電子のバランスを制御するために、正孔注入層、電子注入層等の材料を変更する必要がなく、比較的容易にバランスを制御することができるため、実用上の技術として大変優れている。

[0013] 具体的には、発光層に注入される電子の量が、正孔に対して過剰な場合は、陰極と発光層の間に、電子注入層と、電子移動度が電子注入層より小さい電子注入抑制層を設けることにより、発光層への電子の注入量を抑制して、正孔とのバランスを調整する。

例えば、電子注入層単独では電子が過剰になる材料と、電子注入抑制層のみでは正孔過剰になる材料を選択し、発光層との間に電子注入抑制層を挿入し、その膜厚を0から少しずつ厚くしていくと、ある膜厚で正孔と電子の量のバランスがとれ、電流効率が最大値に達する。

このように、本発明では、電子注入抑制層の膜厚を変更するだけで、電子の注入量を無段階に調整することが可能である。

[0014] 同様に、正孔の量が過剰な場合は、陽極と発光層の間に、正孔注入層と、正孔移動度が正孔注入層より小さい正孔注入抑制層を設けることにより、発光層への正孔

の注入量を抑制して、電子とのバランスをとる。

- [0015] 本発明は、青色発光において非常に有効な技術である。青色発光材料はエネルギーが高く、エネルギーギャップが比較的大きい。そのため、正孔輸送層と発光層を組み合わせて、発光層中の再結合を界面に集中させている場合、発光層のアフィニティー準位と正孔輸送層の差は小さくなる傾向にあり、電子が発光層から正孔輸送層へ入りやすいと言える。そのため、他色を発光する発光層と比べて、正孔と電子の注入バランスを微調整する必要がある。

また、発光層はドーピングが行われていることが多く、ドーパントによりキャリアバランスが変化させることができる。しかし、青色発光する発光層の場合、ドーパントがトラップとして強く働かないため、電子過剰な場合に青色ドーパントのみでバランスを改善するのは非常に難しい。

これに対して、本発明は、電子注入抑制層の膜厚により、バランス調整を行うものであり、発光層に用いる材料に関係なく適応可能であるという優れた利点を有している。

- [0016] このような抑制層の挿入は、比較的簡易な方法によって、正孔と電子のバランスを改善できるため非常に有効であり、その簡易さゆえに実用上の技術として強力であり大変優れている。

また、本出願人は、先に、電子の移動度が極めて高い電子注入層として、新規な含窒素環化合物を提案している(特願2003-004193号)。

このような、電子移動度の高い材料と、本発明の電子注入抑制層を組み合わせることにより、低電圧で、発光効率の高い有機EL素子の実現できる。

- [0017] 尚、本発明の有機EL素子は、民生用TV、大型表示ディスプレイ、携帯電話用表示画面等の各種表示装置の表示画面に用いることができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本発明の一実施形態の有機EL素子の断面図である。

[図2]本発明の一実施形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムである。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下、本発明について詳細に説明する。

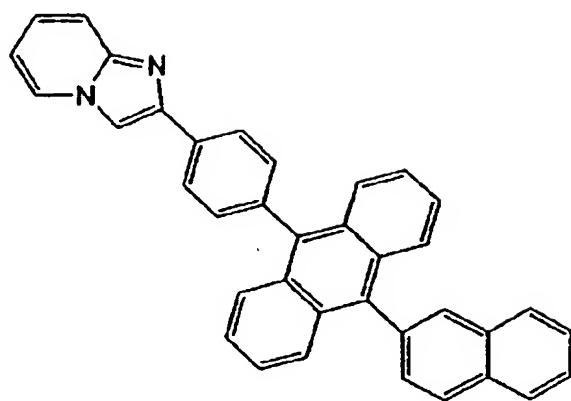
まず、本発明の有機EL素子について、図面を用いて説明する。

図1は、本発明の一実施形態である有機EL素子の断面図であり、図2はこのEL素子のエネルギーダイアグラムである。

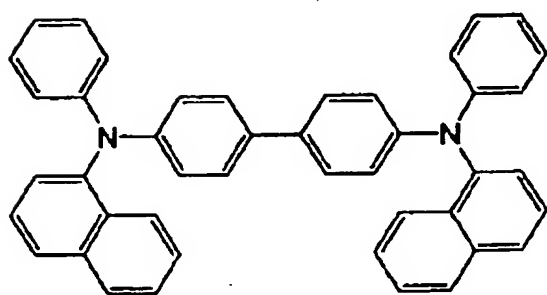
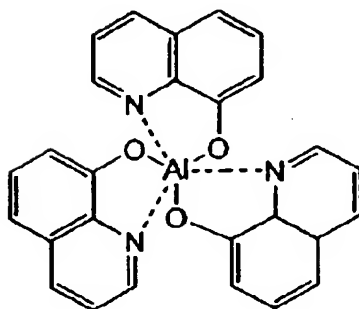
本実施形態は、電子注入層から供給される電子が、正孔注入層から供給される正孔より、多いため、電子注入抑制層を設けている例である。

[0020] このような材料の組み合わせとして、電子注入層がET1であって、正孔注入層が $\alpha$ -NPDであって、電子注入抑制層がAlqである組み合わせが挙げられる。これらの化学式を以下に示す。

[0021] [化1]



ET1

 $\alpha$  -NPD

Alq

[0022] 有機EL素子1は、基板11上に、陽極12、正孔注入層13、発光層14、電子注入抑

制層15、電子注入層16及び陰極17がこの順に積層された構造を有する。

- [0023] 基板11は、有機EL素子を支持する基板である。陽極12は、正孔を正孔注入層13又は発光層14に注入する役割を担うものである。正孔注入層13は、発光層14への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層である。発光層14は、主に電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげるものである。電子注入抑制層15は、発光層14への電子の注入を調整し、正孔とのバランスをとるための層である。電子注入層16は、発光層14への電子の注入を助ける層である。陰極17は、電子を電子注入層16又は発光層14に注入する役割を担うものである。

- [0024] 本実施形態においては、電子注入抑制層15の機能を発揮するため、電子注入層16よりも電子を発光層14へ注入する機能が低い必要がある。

このようなものとして、例えば、電子移動度が電子注入層16よりも低いもの、又は、アフィニティー準位が大きいものが挙げられる。

- [0025] 電子移動度とは、印可電場と電子の速度の比であり、電場が強ければ電子の速度が大きくなり、電流が大きくなる。

電子注入抑制層15と電子注入層16の総膜厚を一定とした有機EL素子において、電子注入抑制層15と電子注入層16の膜厚比を変更させながら、一定の電圧を印可する場合、移動度の小さい材料を電子注入抑制層15として挿入することで、電子注入層16に発生している電場を、電子注入抑制層15が無い場合に比べて小さくできる。また、電子注入抑制層15の膜厚が厚いほど、電子注入層16に発生する電場は小さくなる。

従って、電子注入抑制層15の膜厚によって、電子注入層16の電場を制御することができ、これにより電子に起因する電流、即ち、発光層14に注入される電子の量を調整できる。

- [0026] また、発光層14、電子注入抑制層15及び電子注入層16のアフィニティー準位を調整することによっても、発光層14に注入される正孔と電子のバランスを制御することができる。

アフィニティー準位とは、図2に示すエネルギーダイアグラムにおいて、各層の電子の伝導レベルの準位を意味し、構成する分子のLUMO(最低非占有分子軌道)の

エネルギー準位に対応する。

電子注入抑制層15のアフィニティー準位 $Af2$ が、発光層14のアフィニティー準位 $Af1$ よりも大きく、電子注入抑制層15のアフィニティー準位 $Af2$ が、電子注入層16のアフィニティー準位 $Af3$ より大きい場合、即ち、 $Af1 < Af2$ 、 $Af3 \leq Af2$ の関係を満たすときは、電子注入抑制層15から発光層14への電子の注入には、アフィニティー準位の差だけの注入障壁が存在することになる。

このように、注入障壁を形成することによって発光層14への電子注入を制御することができる。

[0027] 尚、発光層14に注入される電子量の調整は、電子移動度又はアフィニティー準位のどちらか一方で調整することも可能であり、また、両方を利用して調整してもよい。

[0028] 本発明の有機EL素子の構成は、上記の他に、例えば

- i) 陽極／発光層／電子注入抑制層／電子注入層／陰極
- ii) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入抑制層／電子注入層／陰極
- iii) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入抑制層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- iv) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入抑制層／電子注入層／陰極
- v) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入抑制層／電子注入層／付着改善層／陰極
- vi) 陽極／有機半導体層／発光層／電子注入抑制層／電子注入層／陰極
- vii) 陽極／有機半導体層／正孔注入層／発光層／電子注入抑制層／電子注入層／陰極
- viii) 陽極／有機半導体層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入抑制層／電子注入層／陰極
- ix) 陽極／有機半導体層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入抑制層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- x) 陽極／絶縁層／発光層／電子注入抑制層／電子注入層／陰極



xi) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／電子注入抑制層  
／電子注入層／陰極

等を挙げることができる。以下、本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

尚、本発明の作用効果を損なわない限り、上記の各層の間に、他の有機層又は無機層を介在させることができる。

また、発光層に注入される正孔の量が電子よりも多いときは、上記構成において、電子注入抑制層の代わりに、陽極と発光層の間に正孔注入抑制層を形成する。

#### [0029] (1) 透光性基板

本発明の有機EL素子は透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400～700nmの可視光における透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

#### [0030] (2) 陽極

有機薄膜EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化亜鉛錫合金(IZO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅等が適用できる。

陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくすることが好ましい。また陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega$ /□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常、10nm～1 $\mu$ m、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

## [0031] (3)正孔注入、輸送層

正孔注入、輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入、輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ であれば好ましい。

正孔注入、輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0032] 具体例として、例えば、トリアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリーラルカン誘導体(米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリーラルアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明

細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書等に掲載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4, 950, 950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に掲載されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

[0033] 正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等に掲載のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0034] また、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4, 4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下NPDと略記する)、また、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。

また、芳香族ジメチリدين系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔

注入層の材料として使用することができる。

- [0035] 正孔注入、輸送層は上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入、輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm〜5 $\mu$ mである。この正孔注入、輸送層は正孔輸送帯域に本発明の化合物を含有していれば、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、又は前記正孔注入、輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入、輸送層を積層したものであってもよい。

また有機半導体層は発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$ S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフエンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

[0036] (4) 正孔注入抑制層

正孔注入抑制層に用いられる材料は、正孔を抑制する材料であるが、正孔を流さない材料であってはならない。このような材料としては、従来から正孔注入層に使用されているものであって、本発明の有機EL素子で使用される正孔注入層よりも、正孔移動度が低いか又はイオン化ポテンシャルが小さい材料を使用することができる。

具体的には、特開平5-234678号公報、特開平5-320634号公報、特開平6-220437号公報、特公2686418号公報、特公2924809号公報、特開平7-138562号公報、特開平11-54280号公報、特開平7-157454号公報に記載されているジアミン化合物や、特開平10-316658号公報、欧州公開公報0650955A1号公報、特開2002-249765号公報、特開平3-111485号公報、特開平6-312981号公報等に記載されているアミン誘導体が好ましい。

[0037] (5) 発光層

発光層は以下の機能を併せ持つものである。

- (i) 注入機能;電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能
- (ii) 輸送機能;注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

(iii) 発光機能; 電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

但し、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

[0038] 発光層に用いられるホスト材料は、長寿命な発光材料として公知のものを用いることが可能であるが、下記の式[1]で示される材料を発光材料のホスト材料として用いることが望ましい。しかし、必ずしも下記の材料に限定されるものではない。

[0039] [化2]



(式中、 $\text{Ar}^1$ は核炭素数6〜50の芳香族環であり、 $\text{X}^1$ は置換基である。 $l$ は1〜5の整数、 $m$ は0〜6の整数である。尚、 $l \geq 2$ のとき、 $\text{Ar}^1$ はそれぞれ同じでも異なっているもよく、 $m \geq 2$ のとき、 $\text{X}^1$ はそれぞれ同じでも異なっているも良い。 $l$ は1〜2、 $m$ は0〜4が好ましい。)

[0040]  $\text{Ar}^1$ の芳香族環の具体例として、フェニル環、ナフチル環、アントラセン環、ビフェニレン環、アズレン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、アセフェナンスリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナфтаセン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環等が挙げられる。

好ましくはフェニル環、ナフチル環、アントラセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環、トリナフチレン環等が挙げられる。

さらに好ましくはフェニル環、ナフチル環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環等が挙げられる。

[0041]  $\text{X}^1$ の具体例は、置換もしくは無置換の核炭素数6〜50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリ

ールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のカルボキシ基、置換又は無置換のステリル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等である。

[0042] 置換もしくは無置換の、核炭素数6〜50の芳香族基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

[0043] 好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

[0044] 置換もしくは無置換の、核原子数5〜50の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾ

フラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8

ーフェナンスロリンー10-イル基、2, 7-フェナンスロリンー1-イル基、2, 7-フェナンスロリンー3-イル基、2, 7-フェナンスロリンー4-イル基、2, 7-フェナンスロリンー5-イル基、2, 7-フェナンスロリンー6-イル基、2, 7-フェナンスロリンー8-イル基、2, 7-フェナンスロリンー9-イル基、2, 7-フェナンスロリンー10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロールー1-イル基、2-メチルピロールー3-イル基、2-メチルピロールー4-イル基、2-メチルピロールー5-イル基、3-メチルピロールー1-イル基、3-メチルピロールー2-イル基、3-メチルピロールー4-イル基、3-メチルピロールー5-イル基、2-*t*-ブチルピロールー4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロールー1-イル基、2-メチルー1-インドリル基、4-メチルー1-インドリル基、2-メチルー3-インドリル基、4-メチルー3-インドリル基、2-*t*-ブチル1-インドリル基、4-*t*-ブチル1-インドリル基、2-*t*-ブチル3-インドリル基、4-*t*-ブチル3-インドリル基等が挙げられる。

- [0045] 置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジ



ヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

- [0046] 置換もしくは無置換の炭素数1-50のアルコキシ基は-OYで表される基であり、Yの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジ

シアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

[0047] 置換もしくは無置換の炭素数1-50のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*t*-ブチル基、 $\alpha$ -ナフチルメチル基、1- $\alpha$ -ナフチルエチル基、2- $\alpha$ -ナフチルエチル基、1- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、 $\beta$ -ナフチルメチル基、1- $\beta$ -ナフチルエチル基、2- $\beta$ -ナフチルエチル基、1- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*o*-ブロモベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

[0048] 置換もしくは無置換の核原子数5-50のアリールオキシ基は-OY'と表され、Y'の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、*p*-ターフェニル-4-イル基、*p*-ターフェニル-3-イル基、*p*-ターフェニル-2-イル基、*m*-ターフェニル-4-イル基、*m*-ターフェニル-3-イル基、*m*-ターフェニル-2-イル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*p*-*t*-ブチルフェニル基、*p*-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチ

ル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1,

10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2- $\epsilon$ -ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2- $\epsilon$ -ブチル-1-インドリル基、4- $\epsilon$ -ブチル-1-インドリル基、2- $\epsilon$ -ブチル-3-インドリル基、4- $\epsilon$ -ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

- [0049] 置換もしくは無置換の核原子数5-50のアリールチオ基は-SY<sup>n</sup>と表され、Y<sup>n</sup>の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9

ーナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェ

ナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2- $\epsilon$ -ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2- $\epsilon$ -ブチル-1-インドリル基、4- $\epsilon$ -ブチル-1-インドリル基、2- $\epsilon$ -ブチル-3-インドリル基、4- $\epsilon$ -ブチル

ル3-インドリル基等が挙げられる。

- [0050] 置換もしくは無置換の炭素数1〜50のカルボキシル基は、 $-\text{COOZ}$ と表され、Zの例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

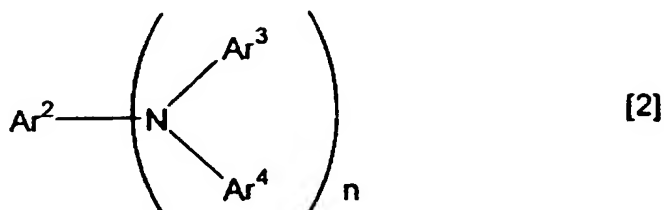
- [0051] 置換又は無置換のスチリル基の例としては、2-フェニル-1-ビニル基、2, 2-ジフェニル-1-ビニル基、1, 2, 2-トリフェニル-1-ビニル基等が挙げられる。

ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

- [0052] 発光層には、ドーパントを添加しても良い。用いられるドーパントは、それぞれ長寿命な発光材料として公知のものをを用いることが可能であるが、式[2]で示される材料を発光材料のドーパント材料として用いることが望ましい。しかし、必ずしも下記の材

料に限定されるものではない。

[化3]



(式中、 $\text{Ar}^2$ — $\text{Ar}^4$ は、それぞれ同じでも異なっても良い置換又は無置換の核炭素数6〜50の芳香族基、置換又は無置換のスチリル基である。nは1〜4の整数であり、 $n \geq 2$ の場合、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ はそれぞれ同じでも異なっても良い。)

[0053] 置換もしくは無置換の核炭素数6〜50の芳香族基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

[0054] 好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

[0055] 置換又は無置換のスチリル基の例としては、2-フェニル-1-ビニル基、2, 2-ジフェニル-1-ビニル基、1, 2, 2-トリフェニル-1-ビニル基等が挙げられる。



[0056] 発光層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。

ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

[0057] (6) 電子注入抑制層

電子注入抑制層に用いられる材料は、電子を抑制する材料ではあるが、電子を流さない材料であってはいけない。このような材料として、従来から電子注入層に使用されているものであって、本発明の有機EL素子で使用される電子注入層よりも、電子移動度が低いか又はアフィニティー準位が大きい材料を使うことができる。

このようなものとして、例えば、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体が好適である。具体例としては、オキシシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。例えば、(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(Alq)を用いることができる。

[0058] また、電子注入抑制層として、好ましくは複素環誘導体であって、例えば、イミダゾール誘導体、イミダゾピリジン誘導体等の6員環と5員環が縮合したヘテロ環化合物が好ましい。さらに、後述する電子注入層として使用できる含窒素環化合物、シリコン含有環化合物及びホウ素化合物等も好適に使用できる。

但し、電子注入抑制層の電子移動度が、電子注入層の電子移動度よりも小さいか、又は電子注入抑制層のアフィニティー準位 $Af_2$ が、発光層のアフィニティー準位 $Af_1$ よりも大きく、電子注入抑制層のアフィニティー準位 $Af_2$ が、電子注入層のアフィニティー準位 $Af_3$ より大きい等しいこと、即ち、 $Af_1 < Af_2$ 、 $Af_3 \leq Af_2$ の関係を満たすことが重要である。

[0059] (7) 電子輸送層

電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnの少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

[0060] (8) 電子注入層

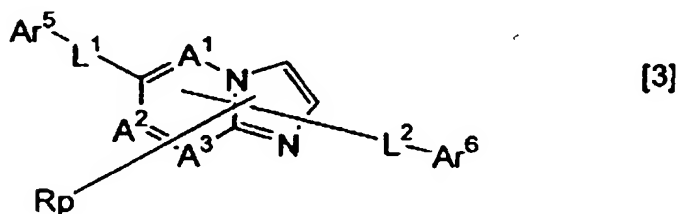
電子注入層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きい層である。

尚、陰極との付着性を向上するために、電子注入層とは別に付着改善層を設けてもよい。

[0061] 電子注入層の材料としては、下記に示す含窒素環化合物、シリコン含有環化合物及びホウ素化合物等が好適に使用できる。

含窒素環化合物は、下記式[3]～[17]で示されるものが好ましい。

[化4]

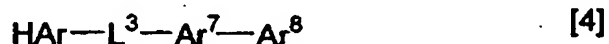


(式中、 $A^1$ ～ $A^3$ は、窒素原子又は炭素原子であり、Rは、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基であり、pは0から5の整数であり、pが2以上の整数であるとき、複数のRは互いに同一又は異なってもよい。また、隣接する複数のR基同士で互いに結合して、置換又は未置換の炭素環式脂肪族環、あるいは、置換又は未置換の炭素

環式芳香族環を形成していてもよい。 $\text{Ar}^5$ は、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリール基であり、 $\text{Ar}^6$ は、水素原子、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数1〜20のハロアルキル基、炭素数1〜20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリール基であり、(ただし、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$ のいずれか一方は置換基を有していてもよい炭素数10〜60の縮合環基、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロ縮合環基である)。 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ は、それぞれ単結合、置換基を有していてもよい炭素数6〜60の縮合環、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロ縮合環又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。)

[0062] 上記式[3]の化合物は、特願2003-005184号に記載の方法によって合成できる。

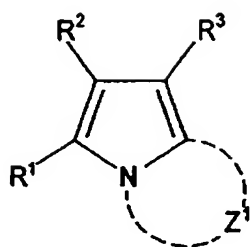
[0063] [化5]



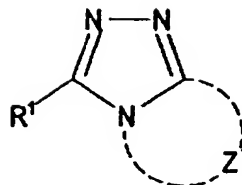
(式中、 $\text{HAr}$ は、置換基を有していてもよい炭素数3〜40の含窒素複素環であり、 $\text{L}^3$ は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 $\text{Ar}^7$ は、置換基を有していてもよい炭素数6〜60の2価の芳香族炭化水素基であり、 $\text{Ar}^8$ は、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリール基又は、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリール基である。)

[0064] 上記式[4]の化合物は、特願2003-004193号に記載の方法によって合成できる。

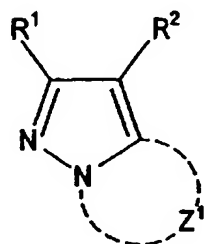
[0065] [化6]



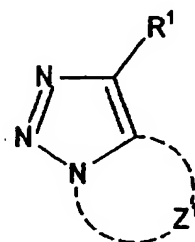
[5]



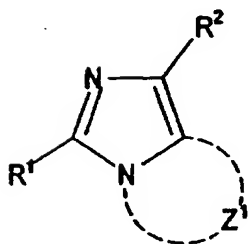
[9]



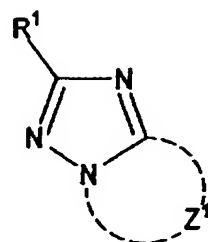
[6]



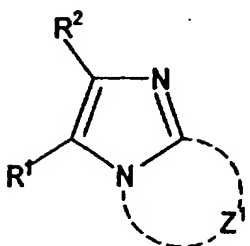
[10]



[7]



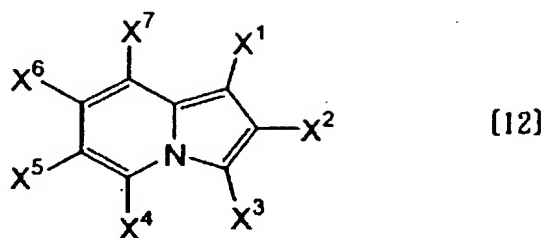
[11]



[8]

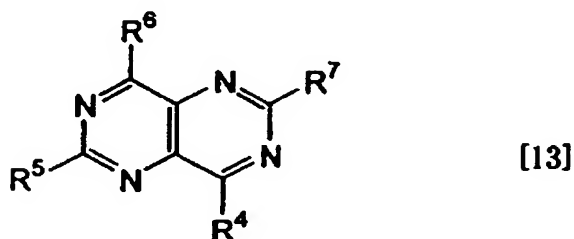
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。 $Z^1$ は、5又は6員環を形成するのに必要な原子群を表す。)

[0066] [化7]



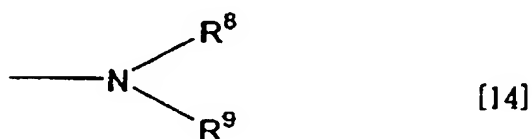
(式中、 $X^1$ 〜 $X^7$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基、置換又は未置換のアラルキル基、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアラルキルオキシ基、置換又は未置換のアリールオキシ基、あるいは、置換または未置換のアルケニル基を表し、さらに、 $X^1$ と $X^2$ 、 $X^2$ と $X^3$ 、 $X^4$ と $X^5$ 、 $X^5$ と $X^6$ 、及び $X^6$ と $X^7$ から選ばれる隣接する基は互いに結合して、置換している炭素原子と共に、置換又は未置換の炭素環式脂肪族環、あるいは置換又は未置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。)

[0067] [化8]



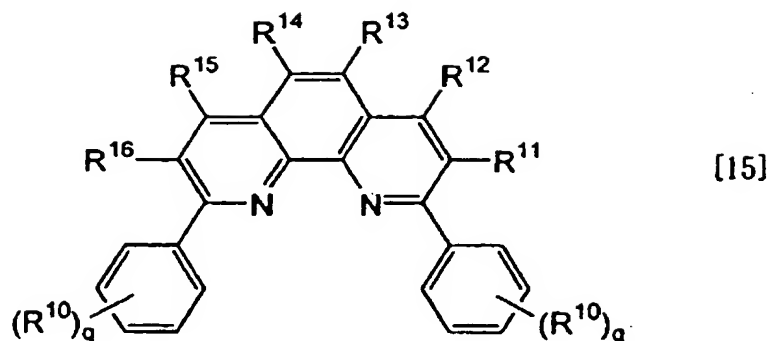
(式中、 $R^4$ 〜 $R^7$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、又は下記式[14]で示される基を表わす。)

[0068] [化9]



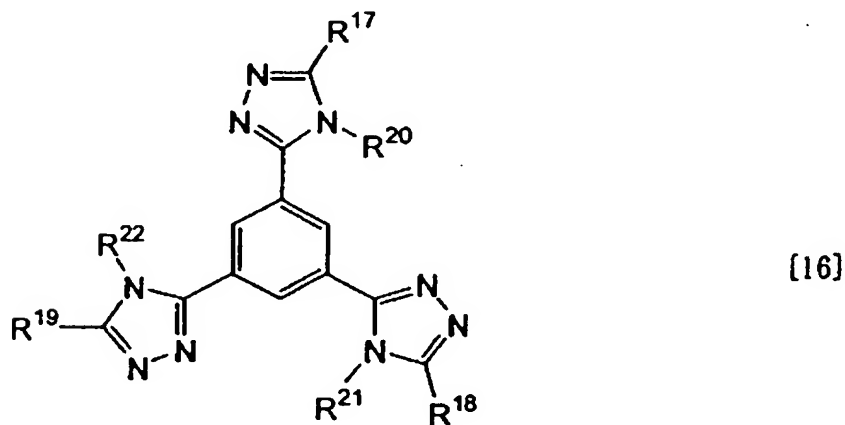
(式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は、各々独立して水素原子、アルキル基、アリール基、又は、 $R^8$ 及び $R^9$ が一緒になってシクロアルキル基若しくは複素環基を完成させる原子若しくは基を表す。)

[0069] [化10]



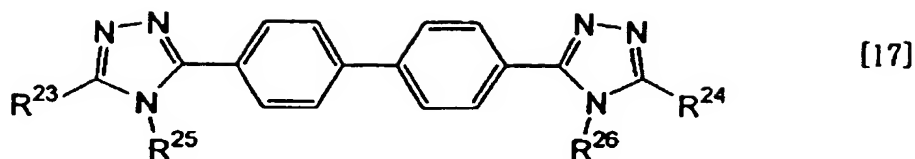
(式中、 $R^{10}$ は水素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、置換基を有していてもよい低級アルキル基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素を、 $q$ は1から5までの整数を表し、 $(R^{10})_q$ は同一或いは異なる前記 $R^{10}$ が $q$ で表される数だけ結合していることを示し、また、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、同一或いは異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい低級アルキル基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素を示す。)

[0070] [化11]



(式中、 $R^{17} \sim R^{22}$ は、それぞれ同一又は異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、または置換基を有していてもよいアリール基を示す。)

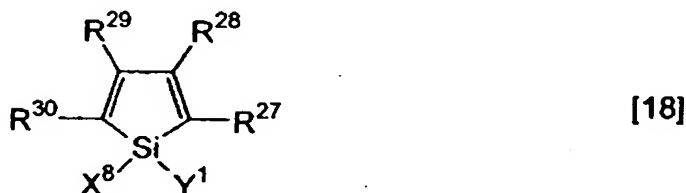
[0071] [化12]



(式中 $R^{23}$ 〜 $R^{26}$ は、それぞれ同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基を示す。)

[0072] シリコン含有環化合物は、下記式[18]で示されるものが好ましい。

[化13]

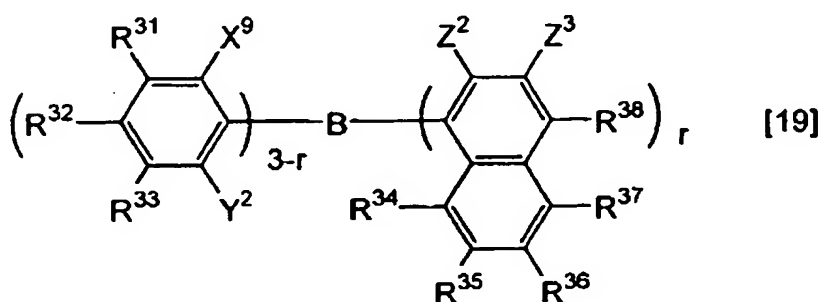


[式中、 $X^8$ 及び $Y^1$ は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又は $X^8$ と $Y^1$ が結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R^{27}$ 〜 $R^{30}$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。(但し、 $R^{27}$ 及び $R^{30}$ がフェニル基の場合、 $X^8$ 及び $Y^1$ は、アルキル基及びフェニル基ではなく、 $R^{27}$ 及び $R^{30}$ がチエニル基の場合、 $X^8$ 及び $Y^1$ は、一価炭

化水素基を、 $R^{28}$ 及び $R^{29}$ は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は $R^{28}$ と $R^{29}$ が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造であり、 $R^{27}$ 及び $R^{30}$ がシリル基の場合、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $X^8$ 及び $Y^1$ は、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子でなく、 $R^{27}$ 及び $R^{28}$ でベンゼン環が縮合した構造の場合、 $X^8$ 及び $Y^1$ は、アルキル基及びフェニル基ではない。]

[0073] ホウ素化合物は、下記式[19]で示されるものが好ましい。

[化14]



(式中、 $R^{31}$ ～ $R^{38}$ 及び $Z^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $X^9$ 、 $Y^2$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $Z^2$ と $Z^3$ の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 $r$ は1～3の整数を示し、 $r$ が2以上の場合、 $Z^2$ は異なってもよい。但し、 $r$ が1、 $X^9$ 、 $Y^2$ 及び $R^{32}$ がメチル基であって、 $R^{38}$ が水素原子又は置換ボリル基の場合、及び $r$ が3で $Z^2$ がメチル基の場合を含まない。)

[0074] 電子注入層として使用できる他の化合物として、下記式[20]で示されるものがある。

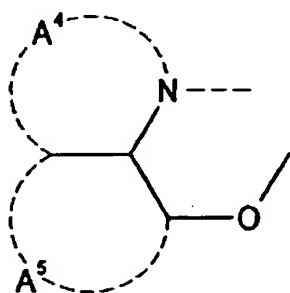
[化15]





(式中、 $Q^1$ 、 $Q^2$ は、下記式[21]の構造を有する配位子であり、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン等のキノリン残基があるが、これらに限られるものではない。 $L^4$ はハロゲン原子、置換若しくは未置換のアルキル基、置換若しくは未置換のシクロアルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換の複素環基、又は $-O-Ga-Q^3(Q^4)$ (但し、 $Q^3$ 、 $Q^4$ は $Q^1$ 、 $Q^2$ と同じ意味)で示される配位子を表す。)

[0075] [化16]



[21]

(式中、環 $A^4$ 及び $A^5$ は、互いに結合した置換もしくは未置換のアリール環もしくは複素環構造である。)

環 $A^4$ 及び $A^5$ の、置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オ

クチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。

また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

- [0076] 本発明において、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層を、さらに設けても良い。これにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいア

ルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ 及び $\text{NaO}$ が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 、及び $\text{CaSe}$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 及び $\text{NaCl}$ 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 及び $\text{BeF}_2$ といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0077] また、本発明においては、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有していることが好ましい。

ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義され、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが使用できる。例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

[0078] 好ましい還元性ドーパントとしては、仕事関数が2.9eV以下のもの、例えば、Na(仕事関数:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)及びCs(仕事関数:1.95eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0～2.5eV)、及びBa(仕事関数:2.52eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる。

[0079] これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましいのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に、還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

また、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合

わせて含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

[0080] (9)陰極

陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属等が挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

[0081] ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。

また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm〜1 $\mu$ m、好ましくは50〜200nmである。

[0082] (10)絶縁層

有機ELは超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

[0083] (11)有機EL素子の作製例

上記に例示した材料及び方法により陽極、発光層、電子注入抑制層、電子注入層、必要に応じて正孔注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また、陰極から陽極へ、上記と逆の順序で有機EL素子を作

製することもできる。

以下、図1に示す構成の有機EL素子(透光性基板／陽極／正孔注入層／発光層／電子注入抑制層／電子注入層／陰極)の作製方法の例を説明する。

まず、適当な透光性基板11上に陽極材料からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極12を作製する。

- [0084] 次に、この陽極12上に正孔注入層13を設ける。正孔注入層13の形成は、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。

真空蒸着法により正孔注入層13を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

- [0085] 次に、正孔注入層13上に発光層14を設ける。発光層14の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層14を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

- [0086] 次に、この発光層上に電子注入抑制層15を設ける。所望の有機材料を用いて、真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト等の方法により薄膜化することができるが、正孔注入層13、発光層14と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層13、発光層14と同様の条件範囲から選択することができる。

次に、この電子注入抑制層15上に電子注入層16を設ける。この場合も上記と同様

の条件範囲から選択することができる。

[0087] 最後に、陰極17を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極17は、金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

[0088] 尚、本発明の有機EL素子の各層の形成方法は、上記の方法に限定されず、従来公知の真空蒸着法、スピコーティング法等による形成方法を用いることができる。また、有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)、溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

[0089] 有機EL素子の各有機層の膜厚は、特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1  $\mu$ mの範囲が好ましい。

[0090] (12)その他

有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、2〜40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

## 実施例

[0091] 以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

尚、各実施例で使用した化合物の性質及び作製した素子は下記の方法で評価した。

(1)アフィニティー準位:イオン化ポテンシャルとエネルギーギャップの差から算出した。

イオン化ポテンシャルは、大気下光電子分光装置(理研計器(株)社製:AC-1)を用いて測定した。具体的には、材料に光を照射し、その際に電荷分離によって生じる電子量を測定することにより測定した。

エネルギーギャップはベンゼン中の吸収スペクトルの吸収端から測定した。具体的には、可視・紫外分光光度計(日立、U-3410)を用いて、吸収スペクトルを測定し、そのスペクトルが立ち上がり始める波長から算出した。

(2)電子移動度・正孔移動度:TIME OF FLIGHT測定装置(オプテル、TOF-301)を用いて測定した。

(3)輝度:分光放射輝度計(CS-1000、ミノルタ製)により測定した。

(4)色度座標CIE1931のx, y:(3)記載の分光放射輝度計により測定した。

(5)発光効率(L/J):L/Jは輝度と電流密度の比である。SOURCE MEASURE UNIT 236(KEITHLEY製)を用いて電流と電圧を測定すると同時に、分光放射輝度計にて輝度を測定し、電流値と発光面積より電流密度を計算し、L/Jを算出した。

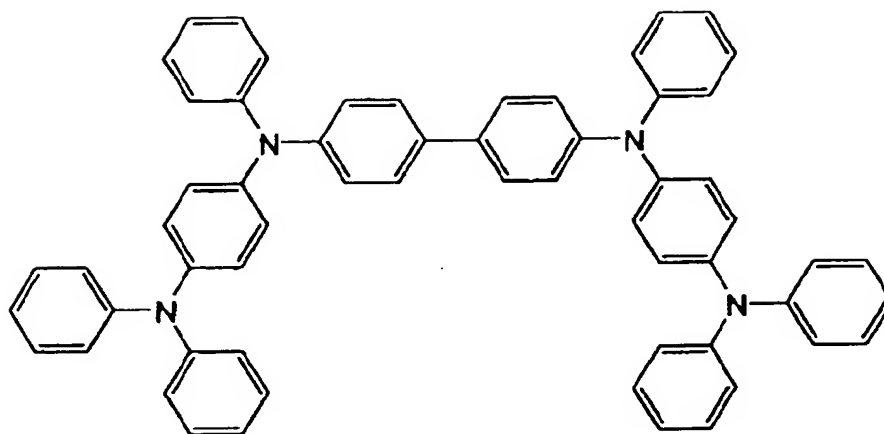
(6)電力変換効率 $\eta$ :以下の計算式によって算出した。

$$\eta = \pi \times (L/J) / V$$

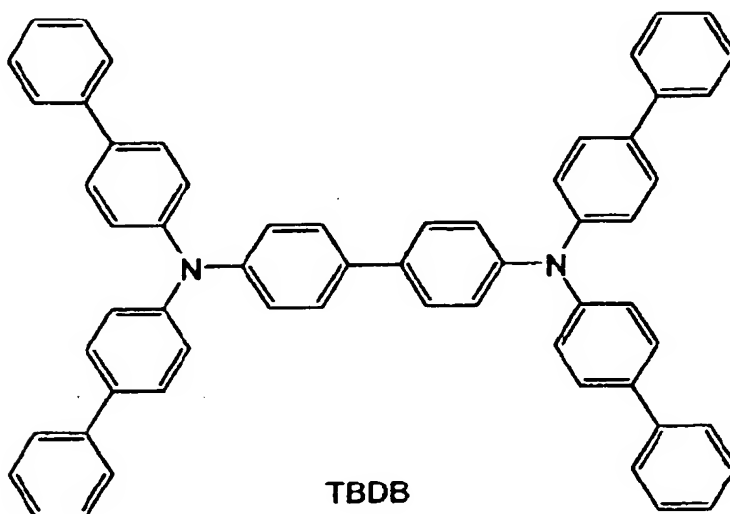
(式中、 $\pi$ は円周率、L/Jは発光効率であり、Vは電圧である。)

[0092] 実施例において使用した化合物を以下に示す。また、これらの化合物のうち、電子注入層、電子注入抑制層又は発光層に使用される化合物の電子移動度及びアフィニティー(Af)準位を表1に示す。

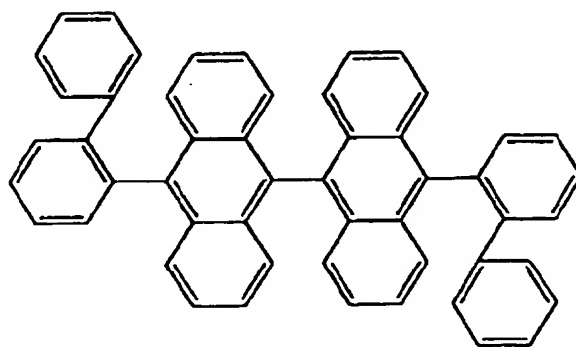
[化17]



TPD232

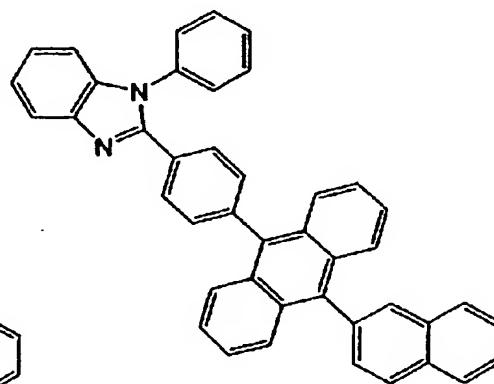
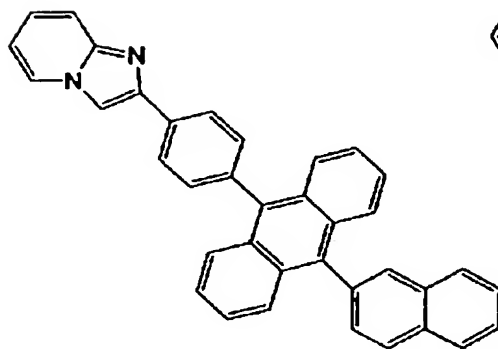
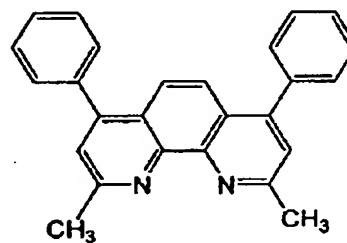
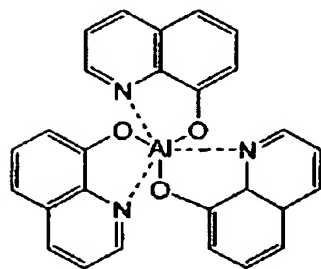
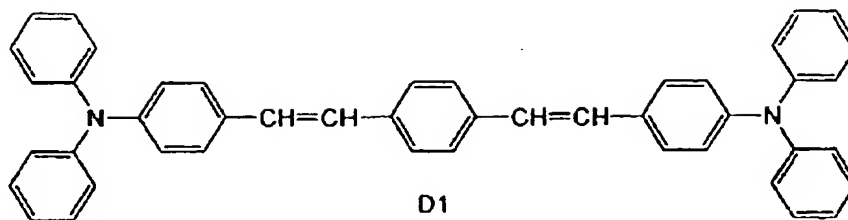


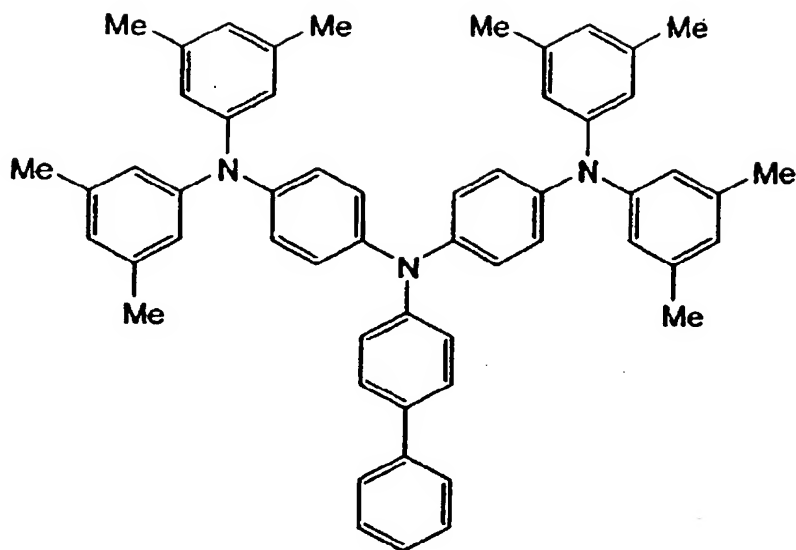
TBDB



H1







TPD787

[0093] [表1]

化合物	Alq	ET1	ET2	BCP	H1	D1
電子移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	—	—
Af準位 (eV)	3.0	2.75	2.9	3.0	2.7	2.8

[0094] 実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO(膜厚130nm)透明電極付きガラス基板(ジ  
オマティック社製)を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行った後、電  
気抵抗20MΩmの蒸留水で、超音波洗浄を5分間行った。さらに、イソプロピルアル  
コール中で超音波洗浄を5分間行った後、ITO基板を取り出し乾燥した。

その後、すぐにサムコインターナショナル研究所製UVオゾン装置にて、UVオゾン  
洗浄を30分間行った。

[0095] 洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着  
し、装置内部の真空引きを行い、 $1 \times 10^{-5}$ Paとした。

続いて、透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うように  
して、蒸着速度を0.1nm/secとして、膜厚60nmのN, N'-ビス(N, N'-ジフェニ

ル-4-アミノフェニル)-N, N-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜(以下「TPD232膜」と略記する。)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。

[0096] 続いて、このTPD232膜上に、蒸着速度0.1nm/secの条件にて、膜厚20nmのN, N, N', N'-テトラ(4-ビフェニル)-ジアミノビフェニレン層以下「TBDB層」を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

さらに、膜厚40nmのホストH1を、蒸着速度0.2nm/secで蒸着し、成膜した。

同時に発光分子として、ドーパントD1を蒸着速度0.01nm/secで蒸着した。この膜は発光層として機能する。

[0097] この発光層上に電子注入抑制層として、蒸着速度0.1nm/secで、膜厚7nmのAlq膜を成膜した。

さらに、電子注入層として、ET1を蒸着速度0.1nm/secで、膜厚13nmの成膜を行った。

弗化リチウムLiFを、蒸着速度0.01nm/secで、膜厚1nmの成膜を行い、その上に金属Alを蒸着速度0.8nm/secにて蒸着させ、金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。

この有機EL素子の初期性能を測定した。その結果、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>で駆動電圧4.0V、13cd/A、CIE<sub>x,y</sub>=(0.16, 0.25)であった。結果を表2に示す。

[0098] [表2]

	1mA/cm <sup>2</sup> での 駆動電圧(V)	発光効率 L/J(cd/A)	色度座標 CIE <sub>x,y</sub>	電力変換効率 (lm/W)
実施例1	4.0	13	0.16, 0.25	10.2
実施例2	4.0	13	0.16, 0.26	10.2
比較例1	2.8	8	0.16, 0.26	9.0
比較例2	3.0	9	0.16, 0.26	9.4
実施例3	4.0	13	0.16, 0.26	10.2
実施例4	5.5	13	0.16, 0.26	7.4
比較例3	5.0	10	0.16, 0.26	6.3

## [0099] 実施例2

電子注入層の材料として、BCPを用い、同時に、サエスゲッター製アルカリディスプレイにてCsを共蒸着し、弗化リチウムLiF層を形成しないこと以外は、実施例1と同様に作製した。素子の評価結果を表2に示す。

## [0100] 比較例1

実施例1において、電子注入抑制層であるAlq膜を形成せずに、電子注入層であるET1の膜厚を20nmとした以外は同様に作製した。素子の評価結果を表2に示す。

この有機EL素子は実施例1の素子に比べて、電子注入抑制層が無い場合、駆動電圧は低下しているものの、電子が過剰であるため、L/J効率は著しく低くなっている。このため、素子の総合的な効率を示す電力変換効率は、実施例1の方が優れていることが確認できた。

また、輝度半減寿命は実施例1の素子に比べて、数十分の一になった。

## [0101] 比較例2

実施例2において、電子注入抑制層であるAlq膜を形成せずに、電子注入層であるBCPの膜厚を20nmとした以外は同様に作製した。素子の評価結果を表2に示す。

この有機EL素子は実施例2の素子に比べて、電子注入抑制層が無い場合、駆動電圧は低下しているが、電子が過剰であるためL/J効率は著しく低くなっている。このため、素子の総合的な効率を示す電力変換効率は、実施例2の方が優れていることが確認できた。

また、輝度半減寿命は、実施例2の素子に比べて、数十分の一になった。

## [0102] 実施例3

電子注入抑制層として、Alqの代わりにET2を用い、その膜厚を10nmとし、また、電子注入層であるET1の膜厚を10nmとした他は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

## [0103] 実施例4

実施例1において、TPD232からなる正孔注入層に代えて、TPD787からなる正

孔注入抑制層を形成し、その上に、TBDBからなる層を同様に形成し正孔注入層とした。また、ET1からなる電子注入層を形成せず、Alq層の膜厚を20nmとして、これを電子注入層とした他は、実施例1と同様に有機EL素子を作製した。素子の評価結果を表2に示す。

尚、TPD232の正孔移動度は、 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、TPD787の正孔移動度は、 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、TBDBの正孔移動度は、 $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ である。

#### [0104] 比較例3

実施例1の有機EL素子において、ET1からなる電子注入層を形成せず、Alq層の膜厚を20nmとして、これを電子注入層とした他は、実施例1と同様に有機EL素子を作製した。素子の評価結果を表2に示す。

実施例4の有機EL素子では、正孔移動度がTPD232より小さいTPD787を使用しているため、比較例3の素子と比べて駆動電圧が高くなっている。しかしながら、 $L/J$ 効率は向上しているため、素子の総合的な効率を示す電力変換効率は、実施例4の方が優れている。この結果より、正孔注入抑制層の効果が確認できた。

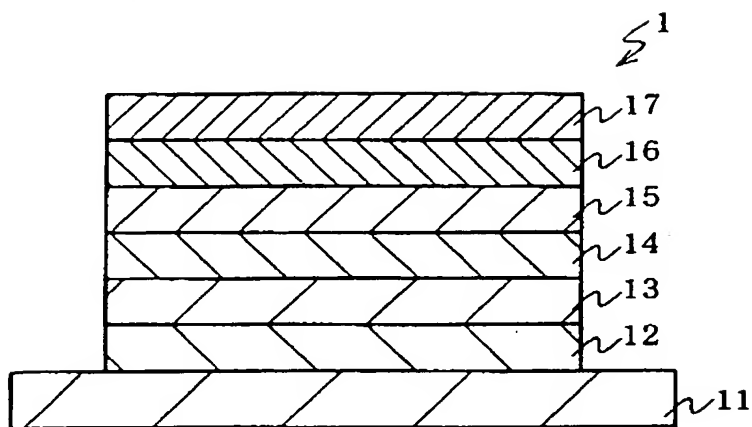
#### 産業上の利用可能性

[0105] 本発明によれば、発光効率を改善した有機EL素子を提供することができる。

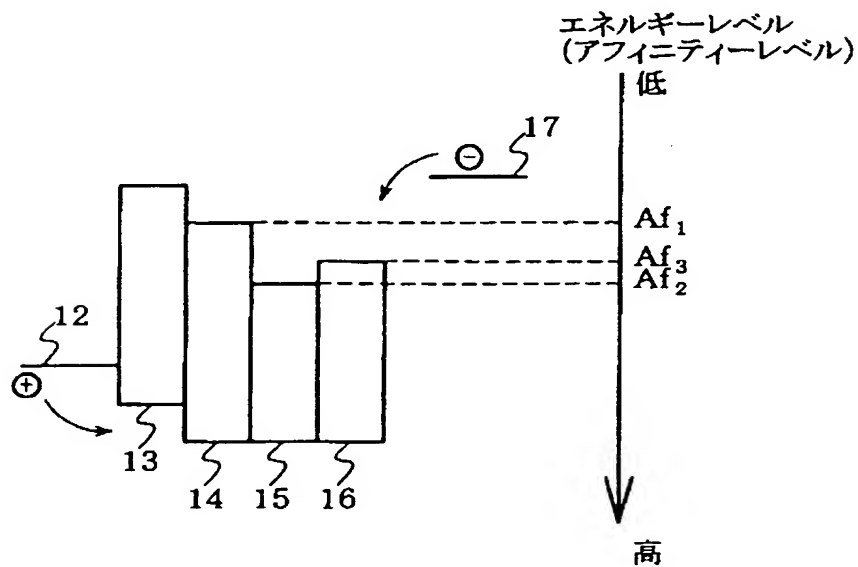
## 請求の範囲

- [1] 一対の電極である陽極と陰極の間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、  
前記電極と発光層の間に、前記発光層に供給される電子又は正孔の量を調整するための抑制層を設けることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [2] 前記陰極と前記発光層の間に、電子注入層と電子注入抑制層を設け、前記電子注入抑制層の電子移動度が、前記電子注入層の電子移動度よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [3] 前記発光層のアフィニティー準位(Af1)、前記電子注入抑制層のアフィニティー準位(Af2)及び前記電子注入層のアフィニティー準位(Af3)が、 $Af1 < Af2$ 、 $Af3 \leq Af2$ 、の関係を満たすことを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [4] 前記電子注入層が、含窒素環化合物、シリコン含有環化合物又はホウ素化合物からなることを特徴とする請求項2又は3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [5] 前記電子注入層が含窒素環化合物からなる請求項2又は3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [6] 前記電子注入抑制層が含窒素環化合物からなる請求項2又は3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [7] 前記陽極と前記発光層の間に、正孔注入層と正孔注入抑制層を設け、前記正孔注入抑制層の正孔移動度が、前記正孔注入層の正孔移動度よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [8] 前記発光層が青色発光であることを特徴とする請求項1〜3及び請求項7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [9] 請求項1〜3及び請求項7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示画面を有する表示装置。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/00-28, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 08-22373 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 August, 1996 (30.08.96), Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-3, 7-9 4-6
X Y	JP 2000-243574 A (Toyota Motor Corp.), 08 September, 2000 (08.09.00), All Claims; Par. Nos. [0008], [0025] to [0033] (Family: none)	1-2, 7-9 4-6
X Y	JP 11-154596 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 June, 1999 (08.06.99), Front page; Par. Nos. [0026] to [0027] (Family: none)	1-2, 7-9 4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 September, 2004 (16.09.04)

Date of mailing of the international search report  
05 October, 2004 (05.10.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007605

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 08-78163 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 22 March, 1996 (22.03.96), Claim 1; Fig. 2 (Family: none)	1-2, 7-9 4-6
X Y	JP 2001-267081 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 September, 2001 (28.09.01), Claims 1 to 3; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-2, 7-9 4-6
Y	JP 2001-267080 A (Toray Industries, Inc.), 28 September, 2001 (28.09.01), Claim 1; Par. No. [0038] (Family: none)	4-6
Y	JP 2000-186094 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Claim 1; Par. No. [0033] (Family: none)	4-6
Y	JP 09-286980 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 November, 1997 (04.11.97), Claim 1; Par. No. [0008] (Family: none)	4-6
P, Y	JP 2004-2297 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claim 14; page 44, compound 14-7 (Family: none)	4-6
P, X	JP 2004-111173 A (TDK Corp.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-2
A	JP 2004-119145 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 15 April, 2004 (15.04.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H05B33/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H05B33/00-28, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 08-222373 A (松下電器産業株式会社) 199 6.08.30, 第1図乃至2図 (ファミリーなし)	1-3, 7-9 4-6
X Y	J P 2000-243574 A (トヨタ自動車株式会社) 20 00.09.08, 全請求項、段落【0008】、【0025】～ 【0033】 (ファミリーなし)	1-2, 7-9 4-6
X Y	J P 11-154596 A (松下電器産業株式会社) 199 9.06.08, 公報フロント頁、段落【0026】～【002 7】 (ファミリーなし)	1-2, 7-9 4-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.09.2004

国際調査報告の発送日 05.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
里村 利光

2V 9314

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 08-78163 A (ケミプロ化成株式会社) 1996. 03. 22, 請求項1、第2図 (ファミリーなし)	1-2, 7-9 4-6
X Y	JP 2001-267081 A (松下電器産業株式会社) 20 01. 09. 28, 請求項1乃至3、第1図乃至2図 (ファミリーなし)	1-2, 7-9 4-6
Y	JP 2001-267080 A (東レ株式会社) 2001. 0 9. 28, 請求項1、段落【0038】 (ファミリーなし)	4-6
Y	JP 2000-186094 A (出光興産株式会社) 200 0. 07. 04, 請求項1、段落【0033】 (ファミリーなし)	4-6
Y	JP 09-286980 A (東洋インキ製造株式会社) 199 7. 11. 04, 請求項1、段落【0008】 (ファミリーなし)	4-6
P, Y	JP 2004-2297 A (出光興産株式会社) 2004. 0 1. 08, 請求項14、第44頁化合物14-7 (ファミリーなし)	4-6
P, X	JP 2004-111173 A (TDK株式会社) 2004. 04. 08, 全文全図 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2004-119145 A (松下電工株式会社) 200 4. 04. 15, 全文全図 (ファミリーなし)	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/00-28, C09K11/06Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 08-22373 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 August, 1996 (30.08.96), Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-3, 7-9 4-6
X Y	JP 2000-243574 A (Toyota Motor Corp.), 08 September, 2000 (08.09.00), All Claims; Par. Nos. [0008], [0025] to [0033] (Family: none)	1-2, 7-9 4-6
X Y	JP 11-154596 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 June, 1999 (08.06.99), Front page; Par. Nos. [0026] to [0027] (Family: none)	1-2, 7-9 4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 September, 2004 (16.09.04)Date of mailing of the international search report  
05 October, 2004 (05.10.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007605

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 08-78163 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 22 March, 1996 (22.03.96), Claim 1; Fig. 2 (Family: none)	1-2, 7-9 4-6
X Y	JP 2001-267081 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 September, 2001 (28.09.01), Claims 1 to 3; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-2, 7-9 4-6
Y	JP 2001-267080 A (Toray Industries, Inc.), 28 September, 2001 (28.09.01), Claim 1; Par. No. [0038] (Family: none)	4-6
Y	JP 2000-186094 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Claim 1; Par. No. [0033] (Family: none)	4-6
Y	JP 09-286980 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 November, 1997 (04.11.97), Claim 1; Par. No. [0008] (Family: none)	4-6
P, Y	JP 2004-2297 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claim 14; page 44, compound 14-7 (Family: none)	4-6
P, X	JP 2004-111173 A (TDK Corp.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-2
A	JP 2004-119145 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 15 April, 2004 (15.04.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-9